

001433009

WPI Acc No: 1975-82752W/ 197550

Additives to increase thermoplastic antistaticity - naphthenyl (ethyl) or
naphthenylcarboxyethyl pyridinium salts

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 427962	A	19750606			197550	B

Priority Applications (No Type Date): SU 1794109 A 19720609

Abstract (Basic): SU 427962 A

The title additives have general formulae: where R is naphthenyl
and X is Cl, Br, I, SO₄, MeSO₄, NO₃, ClO₄, Me₂PO₄. 0.5-4% of additives
is applied to the polymer surface of incorporated in the bulk; the
respective specific resistances at room temp. and relative humidity 65
plus-or-minus 5% are 3.5×10^7 - 2.1×10^8 and 1.0×10^8 - 1.9×10^{10}
ohms several times less than when using naphthenylpyridinium
p-toluenesulphonate.

Derwent Class: A60; E13

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 09.06.72 (21) 1794109/23-5

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 15.05.74. Бюллетень № 18

Дата опубликования описания 06.06.75

(11) 427962

THE SOVIET LIBRARY

17 OCT 1975

SCIENCE REFERENCE LIBRARY

(51) М. Кл. С 08f 47/22
С 08k 1/52
С 09k 3/16

(53) УДК 678.073.04
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Ю. И. Василёнок, Б. А. Коноплёв, В. Н. Лагунова,
Н. С. Намёткин, Г. М. Егорова, Л. И. Кульбакина
и Г. П. Поталов

(71) Заявитель

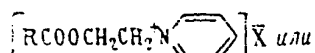
(54) СПОСОБ УМЕНЬШЕНИЯ ЭЛЕКТРИЗУЕМОСТИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

1

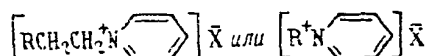
Известен способ уменьшения электризуемости полимеров путем нанесения на них или введения в массу нафтенилпиратолауолсульфоната пиридиния.

Однако антистатические свойства, придаваемые полимерам с помощью известного способа, недостаточно высоки: при поверхностном нанесении 2% антистатика и внутреннем введении 1—3 вес. % антистатика удельное поверхностное сопротивление (ρ_s) при 20°C и относительной влажности 65±5% соответственно составляет $8,4 \cdot 10^8$ — $9,0 \cdot 10^8$ ом и $5,2 \cdot 10^{10}$ — $3,0 \cdot 10^{11}$ ом. Кроме того, синтез нафтенилпиратолауолсульфоната пиридиния осуществляется в четыре стадии, довольно дорог и сложен.

Предлагается способ уменьшения электризуемости полимеров (например полиэтилена, полипропилена, полистирола, полиметилметакрилата) путем нанесения на поверхность или введения в массу производных пиридина, отличающийся тем, что с целью улучшения антистатических свойств и удешевления процесса антистатизации в качестве производных пиридина применяют содержащие остаток нафтенной кислоты соединения общей формулы



2



где R — нафтенил (остаток нафтенных кислот),

X — Cl⁻, Br⁻, J⁻, SO₄²⁻, CH₃SO₄⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ или (CH₃)₂PO₄⁻.

При поверхностном нанесении 0,5—4% солей нафтената пиридиния на полимеры ρ_s образцов составляет $3,5 \cdot 10^7$ — $2,1 \cdot 10^8$ ом при температуре 20±3°C и относительной влажности 65±5%.

Образцы полиэтилена низкой и высокой плотности при внутреннем введении 0,5—4,0 вес. % солей нафтената пиридиния имеют ρ_s $1,0 \cdot 10^8$ — $1,9 \cdot 10^{10}$ ом при температуре 20±3°C и относительной влажности 65±5%, предел текучести при растяжении (σ_T) 79—252 кгс/см², предел прочности при растяжении (σ_R) 115—144 кгс/см² и относительное удлинение при разрыве (ϵ) 275—640%.

Полимерные образцы, получаемые предлагаемым способом, обладают лучшими антистатическими свойствами по сравнению с образцами полимеров, обработанных наиболее

30

эффективными промышленными антистатиками типа алкамонов ($\rho_s = 4,3 \cdot 10^8 - 1,1 \cdot 10^{11}$ при поверхностном нанесении и ρ_s от $4,6 \cdot 10^{11}$ до более чем $8,0 \cdot 10^{15}$ ом при внутреннем введении).

Синтез солей нафтенатов пиридиния, используемых согласно изобретению, сравнительно прост и дешев, так как осуществляется в две стадии.

Пример 1. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $3,7 \cdot 10^7$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 2. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена высокой плотности погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида

в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $4,2 \cdot 10^7$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 3. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полипропилена погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $5,1 \cdot 10^7$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Пример 4. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полистирола погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение суток. ρ_s обработанных таким способом образцов составляет $4,8 \cdot 10^7$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Таблица 1
Удельное поверхностное сопротивление полимеров при поверхностном нанесении солей нафтената пиридиния

Пример	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора антистатика, %	$\rho_s, \text{ом}$
6	Полиэтилен низкой плотности	Нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	0,5	$1,2 \cdot 10^8$
7	То же	То же	1	$8,8 \cdot 10^7$
8	—»—	Нафенилэтилпиридинийхлорид	2	$7,4 \cdot 10^7$
9	—»—	Нафенилпиридинийбромид	2	$6,8 \cdot 10^7$
10	—»—	То же	1	$2,1 \cdot 10^8$
11	—»—	Нафенилпиридиниййодид	4	$9,0 \cdot 10^7$
12	—»—	Нафенилпиридинийсульфат	2	$5,6 \cdot 10^7$
13	—»—	Нафенилпиридинийметасульфат	2	$6,0 \cdot 10^7$
14	—»—	Нафенилпиридинийнитрат	3	$1,8 \cdot 10^8$
15	—»—	Нафенилпиридинийперхлорат	2	$6,7 \cdot 10^7$
16	—»—	Нафенилпиридинийдимерафосфат	2	$4,9 \cdot 10^7$
17	Полиэтилен высокой плотности	Нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	0,5	$1,9 \cdot 10^8$
18	То же	То же	1	$7,4 \cdot 10^7$
19	—»—	Нафенилэтилпиридинийхлорид	2	$8,8 \cdot 10^7$
20	—»—	Нафенилпиридинийбромид	2	$7,0 \cdot 10^7$
21	—»—	То же	1	$1,6 \cdot 10^8$
22	—»—	Нафенилпиридиниййодид	4	$1,0 \cdot 10^8$
23	—»—	Нафенилпиридинийсульфат	2	$3,9 \cdot 10^7$
24	—»—	Нафенилпиридинийперхлорат	2	$6,0 \cdot 10^7$
25	—»—	Нафенилпиридинийдимерафосфат	2	$3,5 \cdot 10^7$
26	Полипропилен	Нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$6,8 \cdot 10^7$
27	—»—	Нафенилпиридинийбромид	2	$9,7 \cdot 10^7$
28	—»—	Нафенилпиридинийметасульфат	2	$7,0 \cdot 10^7$
29	—»—	Нафенилпиридинийперхлорат	2	$8,1 \cdot 10^7$
30	—»—	Нафенилпиридинийдимерафосфат	2	$5,5 \cdot 10^7$
31	Полистирол	Нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$1,4 \cdot 10^8$
32	—»—	Нафенилпиридинийбромид	2	$1,3 \cdot 10^8$
33	—»—	Нафенилпиридиниййодид	4	$1,4 \cdot 10^8$
34	Полистирол	Нафенилпиридинийсульфат	2	$8,9 \cdot 10^7$
35	—»—	Нафенилпиридинийперхлорат	2	$9,7 \cdot 10^7$
36	—»—	Нафенилпиридинийдимерафосфат	2	$6,2 \cdot 10^7$
37	Полиметакрилат	Нафенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$2,0 \cdot 10^8$
38	То же	Нафенилпиридинийбромид	2	$1,2 \cdot 10^8$
39	—»—	Нафенилпиридинийметасульфат	2	$9,6 \cdot 10^7$
40	—»—	Нафенилпиридинийперхлорат	2	$8,0 \cdot 10^7$
41	—»—	Нафенилпиридинийдимерафосфат	4	$2,1 \cdot 10^7$

Пример 5. Диски диаметром 58 мм и толщиной 2 мм из полиметилметакрилата погружают на 20 сек в 2%-ный раствор нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорида в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре под углом 45° в течение суток. ρ , обработанных таким способом образцов составляет $6,3 \cdot 10^7$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 5\%$.

Примеры 6—41. Соли нафтената пиридиния наносят на поверхность полимеров так же, как в примерах 1—5. Результаты приведены в табл. 1.

Пример 42. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 вес. % нафтенилпиридинийбромидом на вальцах при температуре $135 \pm 5^\circ \text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ , $3,4 \cdot 10^9$ ом при температуре

$20 \pm 3^\circ \text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 3\%$ и имеют σ , 90 кГс/см², σ_p 135 кГс/см² и ϵ 610%.

Пример 43. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 1 вес. % нафтенилпиридинийбромидом на вальцах при температуре $155 \pm 5^\circ \text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают ρ , $1,0 \cdot 10^{10}$ ом при температуре $20 \pm 3^\circ \text{C}$ и относительной влажности $65 \pm 3\%$ и имеют σ , 245 кГс/см², σ_p 140 кГс/см² и ϵ 350%.

Примеры 44—53. Соли нафтената пиридиния смешивают с полиэтиленом низкой плотности так же, как в примере 42. Результаты приведены в табл. 2.

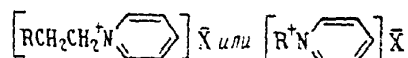
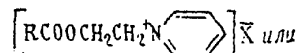
Примеры 54—62. Соли нафтената пиридиния смешивают с полиэтиленом высокой плотности так же, как в примере 43. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2
Свойства полиэтилена при внутреннем введении солей нафтената пиридиния

Пример	Полимер	Антистатик	Количество антистатика, введенного в полимер, вес. %	ρ , ом	σ , кГс/см ²	σ_p , кГс/см ²	ϵ , %
44	Полиэтилен низкой плотности	Нафтенилпиридинийбромид	4	$5,5 \cdot 10^8$	84	126	570
45	То же	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$1,9 \cdot 10^{10}$	87	129	600
46	—»—	То же	4	$1,7 \cdot 10^9$	83	122	580
47	—»—	Нафтенилпиридиниййодид	1	$8,7 \cdot 10^9$	91	138	640
48	—»—	Нафтенилпиридинийсульфат	1	$2,0 \cdot 10^9$	88	130	610
49	—»—	То же	4	$4,1 \cdot 10^8$	80	119	560
50	—»—	Нафтенилпиридинийперхлорат	1	$1,3 \cdot 10^9$	90	134	620
51	—»—	То же	4	$3,0 \cdot 10^8$	79	115	500
52	—»—	Нафтенилпиридинийдиметафосфат	1	$2,0 \cdot 10^9$	92	141	590
53	—»—	То же	4	$1,2 \cdot 10^8$	82	124	520
54	Полиэтилен высокой плотности	Нафтенилпиридинийбромид	4	$2,4 \cdot 10^9$	232	128	305
55	То же	Нафтенилкарбоксиэтилпиридинийхлорид	1	$1,1 \cdot 10^{10}$	246	132	360
56	—»—	То же	4	$1,0 \cdot 10^9$	234	126	290
57	—»—	Нафтенилпиридинийметасульфат	1	$8,7 \cdot 10^9$	250	140	380
58	—»—	То же	4	$2,8 \cdot 10^8$	238	130	310
59	—»—	Нафтенилпиридинийперхлорат	1	$7,6 \cdot 10^9$	243	144	400
60	—»—	То же	4	$3,0 \cdot 10^8$	230	124	300
61	—»—	Нафтенилпиридинийметасульфат	1	$8,1 \cdot 10^9$	252	130	390
62	—»—	То же	4	$1,6 \cdot 10^8$	233	125	275

Предмет изобретения

Способ уменьшения электризуемости термопластичных полимеров путем нанесения на поверхность или введения в массу производных пиридина, отличающийся тем, что, с целью улучшения антистатических свойств, в качестве производных пиридина применяют содержащее остаток нафтеновой кислоты соединение общей формулы



где R — нафтенил (остаток нафтенновых кислот),
 \bar{X} — Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , CH_3SO_4^- , NO_3^- , ClO_4^- или $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$.

Редактор Е. Хорина Составитель А. Кулакова
Техред Л. Акимова Корректор И. Симкина

Заказ 61/318 Изд. № 1584 Тираж 565 Подписное
ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Тип. Харьк. фил. пред. «Патент»